

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-005184

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 11-175976

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI  
TOYAMA MASAYUKI  
WAKIZAKA YUKIYA  
NISHIDA KOJI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification type resist composition having transparency to a light at 193 nm, high sensitivity and high resolution, giving a good resist shape and suitable for ArF excimer laser lithography by incorporating a specified acrylic copolymer, a photo-acid generating agent and a nitrogen-containing heterocyclic compound and an amido-containing compound.

SOLUTION: The resist composition contains an acrylic copolymer obtained by polymerizing a (meth)acrylic ester monomer having an alicyclic skeleton and a (meth)acrylic ester monomer having a lactone skeleton, a photo-acid generating agent and a nitrogen-containing heterocyclic compound and an amido-containing compound. The (meth)acrylic ester monomer having an alicyclic skeleton is preferably a (meth)acrylic ester containing an alicyclic skeleton in its ester moiety and is preferably selected from the group comprising cyclohexyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, etc., and their derivatives each having a substituent on the alicyclic ring.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The chemistry amplification type resist constituent containing the acrylic copolymer obtained by carrying out the polymerization of the acrylic-ester monomer which has an alicyclic frame (meta), and the acrylic-ester monomer which has a lactone frame (meta), the (B) photo-oxide generating agent and (C) nitrogen-containing heterocyclic compound, and/or an amide group content compound.

[Claim 2] The chemistry amplification type resist constituent according to claim 1 characterized by being at least one sort chosen from the group which the acrylic-ester monomer which has the aforementioned alicyclic frame (meta) becomes from the derivative which has a substituent on cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and the alicyclic ring of these monomers.

[Claim 3] The chemistry amplification type resist constituent according to claim 1 or 2 characterized by being at least one sort chosen from the group which the acrylic-ester monomer which has the aforementioned lactone frame (meta) becomes from the acrylate which has delta-valerolactone ring (meta), the acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and the derivative which has a substituent on the lactone ring of these monomers.

[Claim 4] The chemistry amplification type resist constituent according to claim 1 to 3 characterized by the aforementioned nitrogen-containing heterocyclic compound being at least one sort chosen from the group which consists of tetrazoles, diazabicyclo octane, and piperidines.

[Claim 5] The chemistry amplification type resist constituent according to claim 1 to 4 characterized by being at least one sort chosen from the group which the aforementioned amide group content compound becomes from acrylamides (meta) and acetamides.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to a chemistry amplification type resist constituent useful as a suitable resist for micro processing which uses an ArF excimer laser about a chemistry amplification type resist constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of micro processing in manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal device, detailed-ization is progressing quickly by progress of lithography technology. Generally as the technique of the detailed-izing, short wavelength-ization of the exposure light source is used, and it has been changing from the ultraviolet rays specifically represented by the conventional g line and i line to DUV as the light source used. Now, KrF excimer laser (248nm) lithography technology tends to be introduced into a commercial scene, and the ArF excimer laser (193nm) lithography technology in which short wavelength-ization was measured further is going to be introduced.

[0003] As a resist of the high resolution to the light source of such short wavelength, a "chemistry amplification type resist" is advocated by the International business-machine (IBM) company, and improvement and development of this chemistry amplification type resist are furthered energetically now.

[0004] The resin used for a resist by short wavelength-ization of the light source is also obliged to the structural change. In KrF excimer laser lithography, although what protected the high polyhydroxy styrene of transparency and its hydroxyl group with the dissolution suppression machine of acid dissociation nature to 248nm is used, in ArF excimer laser lithography, the transparent acrylic resin or the cycloolefin system resin attracts [ in / 193nm / since it is / that transparency is inadequate and / almost unusable / on 193nm and / in these resins ] attention. As an acrylic resin, JP,4-39665,A, JP,10-207069,A, etc. are mentioned and JP,10-153864,A etc. is mentioned about a cycloolefin system resin.

[0005] However, when these resins are used, it is still efficiently inadequate, and higher resolution and the good resist configuration are searched for. Deactivation of the acid by a resolution fall, the problem peculiar to a chemistry amplification type resist as a cause of a resist defect of shape, and the alkali that specifically invades from the alkali or substrate in air etc. is mentioned. Many methods are proposed as the technique of solving the above-mentioned trouble. Especially, it becomes clear to a resist that it is effective to add a compound of a certain kind, and it inquires energetically to it. In KrF excimer laser lithography, specifically, adding a basic compound as indicated by JP,9-179300,A etc. is known. However, in ArF excimer laser lithography, the light source (wavelength) used and the resin used differed also from the resolution demanded, and the effective additive was not found out.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of such a situation, is transparent to 193nm, has high sensitivity, good dry etching resistance, and the adhesion to a good substrate, and aims at offering the suitable chemistry amplification type resist constituent for ArF excimer laser lithography with a good resist configuration by high resolution.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, this invention persons found out that the suitable chemistry amplification type resist constituent for ArF excimer laser lithography was obtained in the combination of a specific acrylic copolymer and a specific alkali, and resulted in this invention.

[0008] That is, this invention relates to the chemistry amplification type resist constituent containing the acrylic copolymer obtained by carrying out the polymerization of the acrylic-ester monomer which has (A) alicyclic frame (meta), and the acrylic-ester monomer which has a lactone frame (meta), the (B) photo-oxide generating agent and (C) nitrogen-containing heterocyclic compound, and/or an amide group content compound.

[0009]

[Embodiments of the Invention] The acrylic copolymer used by this invention copolymerizes the acrylic-ester monomer which has an alicyclic frame (meta), and the acrylic-ester monomer which has a lactone frame (meta), and is obtained. In this copolymer, the adhesion to the substrate of a resist is improving extremely by containing in a copolymer the monomeric unit which has an alicyclic frame by containing the monomeric unit which the dry etching resistance of a resist is extremely excellent in, and has a lactone frame in a copolymer.

[0010] Moreover, at least one sort of monomeric units which constitute an acrylic copolymer contain the protective group from which it is desorbed with an acid.

[0011] As an acrylic-ester monomer which has the alicyclic frame used for this invention (meta), the acrylic ester which contains an alicyclic frame in the ester section (meta) is desirable. Moreover, the thing containing the protective group (the alicyclic machine may be a direct protective group.) from which it is desorbed especially with an acid can give the high sensitivity in 193nm.

[0012] For example, what is chosen from the group which consists of a derivative which has substituents, such as an alkyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl, on cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and the alicyclic ring of these monomers is desirable. Specifically, 1-ISOBONIL methacrylate, a 2-methacryloyloxy-2-methyl adamantane, cyclohexyl methacrylate, adamantyl methacrylate, tricyclo deca nil methacrylate, dicyclopentadienyl methacrylate, etc. are mentioned. The monomer which has an alicyclic frame is only a kind, or can be used combining two or more sorts if needed.

[0013] As an acrylic-ester monomer which has the lactone frame used for this invention (meta), the acrylic ester which contains a lactone frame in the ester section (meta) is desirable, and the thing containing the protective group (the lactone machine may be a direct protective group.) from which it is desorbed especially with an acid can give the high sensitivity in 193nm.

[0014] For example, what is chosen from the group which consists of the acrylate which has delta-valerolactone ring (meta), acrylate which has a gamma-butyrolactone ring (meta), and a derivative which has substituents, such as an alkyl group, a carboxyl group, and a hydroxyl, on the lactone ring of these monomers is desirable. Specifically, beta-methacryloyloxy-beta-methyl-delta-valerolactone, beta-methacryloyloxy-gamma-butyrolactone, beta-methacryloyloxy-beta-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-methacryloyloxy-gamma-butyrolactone, and 2-(1-methacryloyloxy) ethyl-4-pig NORIDO etc. is mentioned. The monomer which has a lactone skeleton is only a kind, or can be used combining two or more sorts if needed.

[0015] Moreover, the 40-60-mol range of % of the whole monomeric unit has the desirable monomeric unit with which, especially as for limitation, it has a lactone skeleton although the rate of the acrylic-ester monomeric unit which has an alicyclic skeleton in an acrylic copolymer (meta), and the acrylic-ester monomeric unit which has a lactone skeleton (meta) is not carried out. If average copolymerization composition of the monomer which has a lactone skeleton is within the limits of this, the balance of dry etching resistance, the adhesion to a substrate, sensitivity, and resolution will become good.

[0016] Although especially limitation is not carried out, when dry etching resistance and a resist configuration are taken into consideration, 1,000 or more are desirable, and when the weight average molecular weight of the acrylic copolymer of this invention takes into consideration the solubility and resolution to a resist solvent, 100,000 or less are desirable [ weight average molecular weight ].

[0017] Although the manufacture method of the acrylic copolymer used by this invention does not have especially a limit, the so-called dropping polymerization method which trickles beforehand the monomer solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator in the organic solvent into the organic solvent held to constant temperature as the simple manufacture method is suitable.

[0018] The solvent which can dissolve both the acrylic-ester monomer which has an alicyclic frame (meta) the acrylic-ester monomer which has a lactone frame (meta) and the copolymer obtained as an organic solvent used for this dropping polymerization method is desirable, for example, 1, 4-dioxane, isopropyl alcohol, an acetone, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

[0019] As a polymerization initiator used at this time, although especially limitation is not carried out, organic peroxide, such as azo compounds, such as azobisisobutyronitril, 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and a benzoyl peroxide, etc. is mentioned, for example.

[0020] Although the polymerization conditions at this time can be set up suitably, about polymerization temperature, the range of 50-150 degrees C is usually desirable, as for a drop time, being dropped slowly is desirable, for example, it is about 6 hours or more preferably for 2 hours or more. Furthermore, in order for after a dropping end to complete a polymerization, it is desirable to hold the temperature as occasion demands, for example, the temperature is held preferably for about 2 hours for 0.5 hours or more.

[0021] Next, after diluting the copolymer solution which carried out the polymerization in this way to solution viscosity suitable at good solvents, such as tetrahydrofuran, 1, and 4-dioxane, it is dropped into a lot of poor solvents, such as a methanol and water, and is deposited. Then, the acrylic copolymer used for this invention can be obtained by fully drying the sludge a \*\* exception. Although there is also an unnecessary thing by the case, this reprecipitation process is very effective in order to remove the unreacted monomer which remains in a polymerization solution, or a polymerization initiator. It is more desirable to remove, if it could do, since it may have had a bad influence on a resist performance if these unreacted objects remain as it is.

[0022] On the other hand, there is especially no limit about the (B) photo-oxide generating agent contained in the resist constituent of this invention, and it can be chosen as arbitration from things usable as an acid generator of a chemistry amplification type resist constituent. Specifically, an onium salt compound, a sulfone imide compound, a sulfone compound, a sulfonate compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. are mentioned. Especially, an onium salt compound is suitable, for example, can mention sulfonium salt, an iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, a pyridinium salt, etc. As an example, triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl (hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodonium hexafluoroantimonate, etc. can be mentioned.

[0023] In this invention, the (B) photo-oxide generating agent is independent, or can mix and use two or more sorts. although expedient selection of the amount of the (B) photo-oxide generating agent used in this invention is carried out at the kind of selected photo-oxide generating agent -- per (A) copolymer 100 weight section -- usually -- 0.1 - 20 weight section -- it is 0.5 - 10 weight section especially preferably In this case, if there is a possibility that it may become difficult for the amount of the (B) photo-oxide generating agent used to make the chemical reaction by the catalysis of the acid generated by exposure fully occur under in the 0.1 weight section and 20 weight sections are exceeded, in case a constituent will be applied, application unevenness arises, or there is a possibility of generating scum etc., at the time of development.

[0024] Furthermore, (C) nitrogen-containing heterocyclic compound and/or an amide group content compound (only henceforth the (C) component) are contained in the resist constituent of this invention. this invention person was able to acquire the improvement in resolution, and the good resist configuration, without causing a big sensitivity fall as what can be used as a (C) component, only when a nitrogen-containing heterocyclic compound and/or an amide group content compound are used, although many alkalis were examined and evaluated.

[0025] In this case, either is sufficient even if both the nitrogen-containing heterocyclic compound and the amide group content compound are contained. One kind of not only compound but two or more compounds may be mixed and contained in that case.

[0026] The compound which is the monocycle or polycyclic compound of 5 - 8 member ring, and contains 1-3 nitrogen atoms endocyclic as a nitrogen-containing heterocyclic compound used by this invention is used.

[0027] As such a nitrogen-containing heterocyclic compound, an imidazole, the benzimidazole, Imidazole derivatives, such as 4-methyl imidazole and a 4-methyl-2-phenyl imidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethyl pyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, an N-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, a nicotinamide, a quinoline, 8-oxyquinoline, Pyridines, such as an acridine; A piperidine, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Piperidines, such as screw (1, 2, 2, 6, and 6-pen reservoir chill-4-piperidyl) sebacate; Diazabicyclo octane; tetrazoles, such as 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, Tetrazoles, such as a 5-amino-1H-tetrazole and a 2-AMINO-tetrazole; in addition to this Pyrazine, pyrazole, pyridazine, kino ZARIN, pudding, pyrrolidine, morpholine, 4-methyl

morpholine, piperazine, 1, and 4-dimethyl piperazine etc. can be mentioned. Also in these, tetrazoles, diazabicyclo octane, and piperidines are more desirable.

[0028] Moreover, as an amide group content compound used by this invention, the compound which has amide combination (the inside of a formula and R are hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-20), i.e.,  $-NR-CO-$ , is used into the structure expression.

[0029] As such an amide group content compound, a formamide, N-methyl formamide, Formamides, such as N,N-dimethylformamide and N-cyclohexyl formamide; An acetamide, Acetamides, such as N-methyl acetamide, N, and N-dimethylacetamide and N-(1-adamantyl) acetamide; A propione amide, The amides of others whose amide combination of a benzamide, hydroxyethylacetamid, a 1-acetyl-3-methyl piperidine, etc. is not a ring formation member; A pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, a 1-cyclohexyl-2-pyrrolidone, an epsilon caprolactam, Cyclic amides, such as delta-valerolactam and 2-pyrrolidinone; An acrylamide, Methacrylamide, t-butyl acrylamide, N-isopropyl methacrylamide, A methylene screw acrylamide, methylene screw methacrylamide, N-methylol acrylamide, Acrylamides (meta), such as N-methylol methacrylamide, N-methoxy acrylamide, an N-ethoxy acrylamide, an N-butoxy acrylamide, and diacetone acrylamide, can be mentioned. Also in these, acrylamides (meta) and acetamides are more desirable.

[0030] In this invention, although the amount of (C) nitrogen-containing heterocyclic compound and/or the amide group content compound used is boiled from the kind of selected (C) component and it is selected suitably, 0.01-10 mols are usually 0.05-1 mol especially preferably to the (B) photo-oxide generating agent. In this case, when there is a possibility that a resist configuration may get worse [ the amount of the (C) component used ] by less than 0.01 mols depending on process conditions and ten mols are exceeded, there is an inclination for the development nature of the sensitivity as a resist or the exposure section to fall.

[0031] Furthermore, various additives, such as a surfactant, a sensitizer, an antihalation agent, a preservation stabilizer, and a defoaming agent, can also be blended with the chemistry amplification type resist constituent of this invention if needed.

[0032] When the resist constituent of this invention is the gestalt of a "solution", (A) acrylic copolymer, the (B) photo-oxide generating agent and (C) nitrogen-containing heterocyclic compound, and/or the amide group content compound are dissolved including the solvent with the still more suitable resist constituent of this invention.

[0033] Since those polarity is large and the copolymers which have an alicyclic skeleton and a lactone skeleton differ, the width of face of selection of a solvent is comparatively narrow. Therefore, it is desirable a soluble viewpoint and to choose a solvent further in consideration of reasons other than the solubility of a resin, for example, the homogeneity of a paint film, appearance, or safety. As a solvent which fulfills these conditions, an ethyl lactate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, a cyclohexane, a jig lime, etc. are mentioned, for example.

[0034] Thus, in order to form a resist pattern using the obtained resist constituent (solution), after applying to predetermined thickness on a substrate by well-known application meanses, such as a spin coat, and performing dryness processing suitably, it exposes with the predetermined light source. After exposure, after performing BEKU after exposure as occasion demands, a predetermined pattern is obtained by developing negatives with an alkali developer. Since the resist constituent of this invention is transparent to 193nm, it is possible to use an ArF excimer laser as a source of exposure, moreover high sensitivity, good dry etching resistance, and the adhesion to a good substrate are shown, and a resist pattern with a good configuration is obtained by high resolution.

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. Especially the "section" means the "weight section" here, as long as there is no notice.

[0036] Measurement of the physical properties of a copolymer was performed using the following methods.

[0037] By the <weight-average-molecular-weight> gel permeation chromatography (GPC), it asked by polymethyl-methacrylate conversion. Chloroform was used for the solvent.

[0038] It asked by measurement of <average copolymerization composition [ of a copolymer ] (mol %)> 1 H-NMR. Heavy chloroform was used for the solvent.

[0039] Moreover, evaluation of each resist was performed using the following methods.

[0040] After exposing the resist film formed on the <sensitivity> silicon wafer, BEKU after exposure was performed immediately, subsequently, it developed negatives, rinsed and dried with the alkali developer, and the resist pattern was formed. The light exposure which forms line - and - space pattern (last

shipment=1/1) in 1/1 of line breadth was measured as sensitivity.

[0041] The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes with the <resolution> above-mentioned light exposure was made into resolution.

[0042] <Resist configuration> last shipment=0.15 / resist configuration of 0.15 micrometers was observed with the electron microscope. When formation of a surface refractory-ized layer was looked at by the pattern configuration, it was estimated as T-top.

[0043] (Synthetic example 1) The temperature of a water bath was raised to 80 degrees C, putting in and stirring the 1 and 4-dioxane 20.0 section under nitrogen-gas-atmosphere mind in the flask equipped with the nitrogen inlet, the agitator, the capacitor, and the thermometer. The monomer solution which mixed the 2-methacryloyloxy-2-methyl adamantane (abbreviated name : MAdMA) 29.3 section, the beta-methacryloyloxy-beta-methyl-delta-valerolactone (abbreviated name : MLMA) 24.8 section, 1, the 4-dioxane 62.5 section, and the azobisisobutyronitril 1.9 section was dropped into the flask over 6 hours by constant speed, and the temperature of 80 degrees C was held after that for 2 hours. Subsequently, the obtained reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran twice [ about ], and it was dropped, agitating in about 10 time the methanol of an amount, and precipitation of a white sludge (copolymer A-1) was obtained. Obtained precipitation was carried out the \*\* exception and it dried at 60 degrees C under reduced pressure for about 40 hours.

[0044] 12,000 and the copolymerization composition ratio of the weight average molecular weight of the obtained copolymer A-1 were MAdMA/MLMA= 51/49-mol %.

[0045] (Synthetic example 2) Except having changed the beta-methacryloyloxy-beta-methyl-delta-valerolactone (abbreviated name : MLMA) 24.8 section into the beta-methacryloyloxy-gamma-butyrolactone (abbreviated name : HGBMA) 21.2 section, it compounded like the synthetic example 1 and the copolymer A-2 was obtained.

[0046] 11,000 and the copolymerization composition ratio of the weight average molecular weight of the obtained copolymer A-2 were MAdMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0047] (Examples 1-6 and examples 1-4 of comparison) After mixing each component shown in Table 1 and considering as a uniform solution, it filtered with the membrane filter of 0.1 micrometers of apertures, and the resist constituent solution was prepared. Then, after carrying out the spin coat of each constituent solution on a silicon wafer, using the hot plate, prebaking was performed for 60 seconds at 120 degrees C, and the resist film of 0.5 micrometers of thickness was formed. Subsequently, after exposing using an ArF excimer laser exposure machine, BEKU after exposure was performed for 60 seconds at 120 degrees C using the hot plate. Subsequently, negatives were developed at the room temperature using hydroxylation tetramethylammonium solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed. The evaluation result of the obtained resist pattern is shown in Table 2.

[0048]

[Table 1]

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	塩基性物質 (注1)	溶剤 (注2) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例2	A-1(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例3	A-1(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
実施例4	A-2(100)	B-1(2)	C-4(0.1)	500
実施例5	A-2(100)	B-1(2)	C-5(0.1)	500
実施例6	A-2(100)	B-1(2)	C-6(0.1)	500
比較例1	A-1(100)	B-1(2)	-	500
比較例2	A-2(100)	B-1(2)	-	500
比較例3	A-2(100)	B-1(2)	C-7(0.1)	500
比較例4	A-2(100)	B-1(2)	C-8(0.1)	500

注1：光酸発生剤に対するモル比

注2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-1:5-アミノテトラゾール

C-2:1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン

C-3:ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート

C-4:アクリルアミド

C-5:N-イソプロピルメタクリルアミド

C-6:N-メチルアセトアミド

C-7:トリオクチルアミン

C-8:トリイソプロパノールアミン

[0049]

[Table 2]

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	レジスト形状
実施例1	7.5	0.15	良好
実施例2	6.8	0.13	良好
実施例3	7.0	0.14	良好
実施例4	7.2	0.15	良好
実施例5	5.8	0.13	良好
実施例6	6.5	0.14	良好
比較例1	4.0	0.16	T-トップ
比較例2	3.6	0.16	T-トップ
比較例3	19.0	0.18	T-トップ
比較例4	15.6	0.17	T-トップ

[0050] Thus, without reducing sensitivity greatly in an example, resolution was improving and the resist configuration was also good. On the other hand, in the example of comparison, the degree of a sensitivity fall was large and resolution was also insufficient. The resist configuration showed T-top configuration and was poor.

[0051]

[Effect of the Invention] If the chemistry amplification type resist constituent of this invention is used, in ArF excimer laser exposure, sensitivity is high, resolution is high, a resist configuration is good, it can be



stabilized and a highly precise detailed resist pattern can be formed. Therefore, especially the chemistry amplification type resist constituent of this invention can be used suitable for micro processing which uses an ArF excimer laser.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-5184

(P2001-5184A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-175976

(22) 出願日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤原 匡之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 遠山 昌之

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、193nmに透明で、高い感度、良好なドライエッチング耐性、良好な基板への密着性を有し、高解像度でレジスト形状の良好な、ArFエキシマレーザーリソグラフィーに好適な化学増幅型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 (A) 脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とを重合して得られるアクリル系共重合体、(B) 光酸発生剤、及び(C) 含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物を含有する化学増幅型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とを重合して得られるアクリル系共重合体、

(B) 光酸発生剤、及び

(C) 含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物を含有する化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 前記脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体が、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体の脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 前記ラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体が、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上に置換基を有する誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 前記含窒素複素環化合物が、テトラゾール類、ジアザビシクロオクタン類、およびヒペリジン類からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項5】 前記アミド基含有化合物が、(メタ)アクリルアミド類、およびアセトアミド類からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅型レジスト組成物に関し、特にArFエキシマレーザーを使用する微細加工に好適なレジストとして有用な化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられており、用いられる光源としては、具体的には従来のg線、i線に代表される紫外線からDUVへ変化してきている。現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を計ったArFエキシマレーザー(193nm)リソグラフィ技術が導入されようとしている。

【0003】このような短波長の光源に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IIBM)社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良及び開発が精力的に進められている。

【0004】光源の短波長化によりレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされている。KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられているが、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、これらの樹脂は193nmにおいては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmにおいて透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平4-39665号公報、特開平10-207069号公報などが挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平10-153864号公報などが挙げられる。

【0005】しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においてもいまだ性能的には不十分であり、より高い解像度、良好なレジスト形状が求められている。解像度低下、レジスト形状不良の原因としては化学増幅型レジスト特有の問題、具体的には空気中の塩基性物質あるいは基板から侵入する塩基性物質による酸の失活などが挙げられる。上記問題点を解決する手法として、数々の方法が提案されている。中でもレジストへある種の化合物を添加することが効果的であることが判明し、精力的に研究されている。KrFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、具体的には、特開平9-179300号公報に記載されているように塩基性化合物を添加することなどが知られている。しかし、ArFエキシマレーザーリソグラフィーにおいては、使用される光源(波長)、用いられる樹脂、要求される解像度も異なり、効果のある添加剤は見出されていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであって、193nmに透明で、高い感度、良好なドライエッチング耐性、良好な基板への密着性を有し、高解像度でレジスト形状の良好な、ArFエキシマレーザーリソグラフィに好適な化学増幅型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、特定のアクリル系共重合体と特定の塩基性物質の組み合わせにおいて、ArFエキシマレーザーリソグラフィに好適な化学増幅型レジスト組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は、(A) 脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とラクトン骨格

を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とを重合して得られるアクリル系共重合体、(B)光酸発生剤、及び(C)含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物を含有する化学増幅型レジスト組成物に関する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるアクリル系共重合体は、脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とを共重合して得られる。この共重合体では、共重合体中に脂環式骨格を有する単量体単位が含まれることにより、レジストのドライエッチング耐性が極めて優れており、また、共重合体中にラクトン骨格を有する単量体単位が含まれていることにより、レジストの基板に対する密着性が極めて向上している。

【0010】また、アクリル系共重合体を構成する少なくとも1種の単量体単位は、酸により脱離する保護基を含有する。

【0011】本発明に用いられる脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、脂環式骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。また、特に酸により脱離する保護基(脂環式基が直接保護基となっていてよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0012】例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体の脂環式環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。具体的には、1-イソボルニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートなどが挙げられる。脂環式骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0013】本発明に用いられるラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、ラクトン骨格をエステル部に含む(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、また、特に酸により脱離する保護基(ラクトン基が直接保護基となっていてよい。)を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。

【0014】例えば、 $\delta$ -バレロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレート、およびこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるもの

が好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-(1-メタクリロイルオキシ)エチル-4-ブタノリドなどが挙げられる。ラクトン骨格を有する単量体は、一種だけで、あるいは必要に応じて2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0015】また、アクリル系共重合体中における脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位とラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位の割合は、特に限定はされないが、ラクトン骨格を有する単量体単位が、単量体単位全体の40~60モル%の範囲が好ましい。ラクトン骨格を有する単量体の平均共重合組成がこの範囲内にあると、ドライエッチング耐性と基板への密着性、感度と解像度のバランスが良好になる。

【0016】本発明のアクリル系共重合体の重量平均分子量は、特に限定はされないが、ドライエッチング耐性およびレジスト形状を考慮すると、1,000以上が好ましく、レジスト溶剤に対する溶解性と解像度を考慮すると100,000以下が好ましい。

【0017】本発明で用いられるアクリル系共重合体の製造方法は、特に制限はないが、簡便な製造方法として、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が好適である。

【0018】この滴下重合法に用いられる有機溶剤としては、脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体、ラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体、および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0019】このとき用いられる重合開始剤としては、特に限定はされないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物などが挙げられる。

【0020】このときの重合条件は適宜設定することができるが、重合温度については、通常50~150℃の範囲が好ましく、また、滴下時間は、ゆっくりと滴下するのが好ましく、例えば2時間以上、好ましくは6時間程度以上である。さらに滴下終了後も、重合を完結させるために、必要によりその温度を保持しておくことが好ましく、例えば0.5時間以上、好ましくは2時間程度その温度を保持する。

【0021】次に、このように重合した共重合体溶液を、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどの良

溶媒にて適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水などの多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を浚別、十分に乾燥することにより本発明に用いられるアクリル系共重合体を得ることができる。この再沈工程は、場合により不要であることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物がそのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0022】一方、本発明のレジスト組成物中に含まれる(B)光酸発生剤については特に制限は無く、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。具体的には、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物及びジアゾメタン化合物などが挙げられる。中でもオニウム塩化合物が好適であり、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などを挙げるができる。具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどを挙げるができる。

【0023】本発明において、(B)光酸発生剤は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における(B)光酸発生剤の使用量は選択された光酸発生剤の種類に便宜選定されるが、(A)共重合体100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、特に好ましくは0.5~10重量部である。この場合、(B)光酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を越えると組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカムなどを発生するおそれがある。

【0024】さらに、本発明のレジスト組成物には、(C)含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物(以下、単に(C)成分ともいう。)が含まれる。本発明者は、(C)成分として使用し得るものとして、数々の塩基性物質を検討・評価したが、含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物を用いたときにのみ、大きな感度低下を引き起こすことなく、解像度の向上および良好なレジスト形状を得ることができた。

【0025】この場合、含窒素複素環化合物およびアミ

ド基含有化合物の両方が含まれていても、またどちらか一方でもよい。その際、一種類の化合物だけではなく、複数の化合物が混合されて含まれていてもよい。

【0026】本発明で用いられる含窒素複素環化合物としては、5~8員環の単環あるいは多環式化合物であって環内に1~3個の窒素原子を含む化合物が用いられる。

【0027】このような含窒素複素環化合物としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート等のピペリジン類；1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等のジアザビシクロオクタン類；テトラゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、2-アミノ-テトラゾール等のテトラゾール類；その他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン等を挙げるができる。これらの中でも、テトラゾール類、ジアザビシクロオクタン類、ピペリジン類がより好ましい。

【0028】また、本発明で用いられるアミド基含有化合物としては、その構造式中にアミド結合、即ち-NR-CO- (式中、Rは水素または炭素数1~20のアルキル基)を有する化合物が用いられる。

【0029】このようなアミド基含有化合物としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド等のホルムアミド類；アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-(1-アダマンチル)アセトアミド等のアセトアミド類；プロピオンアミド、ベンズアミド、N-アセチルエタノールアミン、1-アセチル-3-メチルピペリジン等のアミド結合が環形成員ではないその他のアミド類；ピロリドン、N-メチルピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、2-ピロリジノン等の環状アミド類；アクリルアミド、メタクリルアミド、7-ブチルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシアクリルアミド、N-エトキシアクリルアミド、N-ブトキシアクリルアミド、ジアセトンアクリル

アミド等の(メタ)アクリルアミド類を挙げることができる。これらの中でも、(メタ)アクリルアミド類、アセトアミド類がより好ましい。

【0030】本発明において、(C)含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物の使用量は選択された(C)成分の種類よりに適宜選定されるが、(B)光酸発生剤に対して、通常、0.01~10モル、特に好ましくは0.05~1モルである。この場合、(C)成分の使用量が0.01モル未満では、プロセス条件によっては、レジスト形状が悪化するおそれがあり、また10モルを越えるとレジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。

【0031】さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0032】本発明のレジスト組成物が、「溶液」の形態であるときは、本発明のレジスト組成物は、さらに適当な溶剤を含み、(A)アクリル系共重合体、(B)光酸発生剤および(C)含窒素複素環化合物および/またはアミド基含有化合物が、溶解されている。

【0033】脂環式骨格とラクトン骨格を有する共重合体は、それらの極性が大きく異なるため、溶剤の選択の幅は比較的狭い。従って、溶解性の観点と、さらに樹脂の溶解性以外の理由、たとえば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性等を考慮して溶剤を選択するのが好ましい。これらの条件を満たす溶剤としては、例えば、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、ジグライム等が挙げられる。

【0034】このようにして得られたレジスト組成物(溶液)を用いてレジストパターンを形成するには、スピンコート等の公知の塗布手段により基板上に所定の厚さに塗布し、適宜乾燥処理を行った後、所定の光源により露光を行う。露光後、必要により露光後ベークを行ってから、アルカリ現像液により現像することにより、所定のパターンが得られる。本発明のレジスト組成物は193nmに透明であるので、露光源としてArFエキシマレーザーを用いることが可能で、しかも高い感度、良好なドライエッチング耐性、良好な基板への密着性を示し、高解像度で形状の良好なレジストパターンが得られる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここで「部」は、特に断りがない限り、「重量部」を意味する。

【0036】共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

【0037】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムを

使用した。

【0038】＜共重合体の平均共重合組成(モル%)＞<sup>1</sup>H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムを使用した。

【0039】また、各レジストの評価は、以下の方法を用いて行った。

【0040】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペースパターン(L/S=1/1)を1/1の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0041】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とした。

【0042】＜レジスト形状＞L/S=0.15/0.15μmのレジスト形状を電子顕微鏡にて観察した。パターン形状に表面難溶化層の形成が見られたとき、トップと評価した。

【0043】(合成例1)窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1,4-ジオキサン20.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(略称:MA dMA)29.3部、β-メタクリロイルオキシ-β-メチルーδ-バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部、1,4-ジオキサン62.5部、アゾビスイソブチロニトリル1.9部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物(共重合体A-1)の沈殿を得た。得られた沈殿を分別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0044】得られた共重合体A-1の重量平均分子量は12,000、共重合組成比はMA dMA/MLMA=51/49モル%であった。

【0045】(合成例2)β-メタクリロイルオキシ-β-メチルーδ-バレロラクトン(略称:MLMA)24.8部をβ-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン(略称:HGBMA)21.2部に変更した以外は、合成例1と同様に合成を行い、共重合体A-2を得た。

【0046】得られた共重合体A-2の重量平均分子量は11,000、共重合組成比はMA dMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0047】(実施例1~6及び比較例1~4)表1に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1μmのメンブランフィルターでろ過し、レジスト組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエ

ハー上にスピンコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリベークを行い、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後ベークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム

水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの評価結果を表2に示す。

【0048】

【表1】

	共重合体 (部)	光酸発生剤 (部)	塩基性物質 (注1)	溶剤(注2) (部)
実施例1	A-1(100)	B-1(2)	C-1(0.1)	500
実施例2	A-1(100)	B-1(2)	C-2(0.1)	500
実施例3	A-1(100)	B-1(2)	C-3(0.1)	500
実施例4	A-2(100)	B-1(2)	C-4(0.1)	500
実施例5	A-2(100)	B-1(2)	C-5(0.1)	500
実施例6	A-2(100)	B-1(2)	C-6(0.1)	500
比較例1	A-1(100)	B-1(2)	-	500
比較例2	A-2(100)	B-1(2)	-	500
比較例3	A-2(100)	B-1(2)	C-7(0.1)	500
比較例4	A-2(100)	B-1(2)	C-8(0.1)	500

注1：光酸発生剤に対するモル比

注2：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

B-1：トリフェニルスルホニウムトリフレート

C-1：5-アミノテトラゾール

C-2：1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン

C-3：ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート

C-4：アクリルアミド

C-5：N-イソプロピルメタクリルアミド

C-6：N-メチルアセトアミド

C-7：トリオクチルアミン

C-8：トリイソプロパノールアミン

【0049】

【表2】

	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	レジスト形状
実施例1	7.5	0.15	良好
実施例2	6.8	0.13	良好
実施例3	7.0	0.14	良好
実施例4	7.2	0.15	良好
実施例5	5.8	0.13	良好
実施例6	6.5	0.14	良好
比較例1	4.0	0.16	T-トップ
比較例2	3.6	0.16	T-トップ
比較例3	19.0	0.18	T-トップ
比較例4	15.6	0.17	T-トップ

【0050】このように、実施例においては感度を大きく低下させることなく、解像度が向上しており、レジス

ト形状も良好であった。一方、比較例においては、感度低下の度合いが大きく、解像度も不足であった。レジスト形状は、T-トップ形状を示しており、不良であった。

【0051】

【発明の効果】本発明の化学増幅型レジスト組成物を用

いると、ArFエキシマレーザー露光において、感度が高く、解像度が高く、レジスト形状が良好であり、高精度の微細なレジストパターンを安定して形成することができる。したがって、本発明の化学増幅型レジスト組成物は、特にArFエキシマレーザーを使用する微細加工に好適に使用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 脇阪 幸也

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 西田 耕二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
オン株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AA09  
AA14 AB16 AB20 AC04 AC08  
AD03 BE00 BE10 CB14 CB41  
CC20